

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 808 880 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
26.11.1997 Patentblatt 1997/48

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C09C 1/30**, C09C 3/12,  
C09D 7/12, B01J 2/30,  
C09K 3/14

(21) Anmeldenummer: 97105909.2

(22) Anmeldetag: 10.04.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB NL

(30) Priorität: 26.04.1996 DE 19616781

(71) Anmelder:  
Degussa Aktiengesellschaft  
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Hartmann, Werner, Dr.  
64832 Babenhausen (DE)

• Meyer, Jürgen, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Jacobsen, Hauke, Dr.  
79618 Rheinfelden (DE)  
• Hennig, Thomas, Dr.  
63571 Gelnhausen (DE)  
• Karbe, Hennig  
65462 Gustavsburg (DE)  
• Schachtely, Uwe  
63517 Rodenbach (DE)

(54) **Silanisierte Kieselsäure**

(57) Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

|                        |                   |          |
|------------------------|-------------------|----------|
| Spezifische Oberfläche | m <sup>2</sup> /g | 80 - 400 |
| Primärteilchengröße    | nm                | 7 - 40   |
| Stampfdichte           | g/l               | 50 - 300 |
| pH                     |                   | 3 - 10   |
| Kohlenstoffgehalt      | %                 | 0,1 - 15 |
| DBP-Zahl               | %                 | < 200    |

wird hergestellt, indem man eine Kieselsäure unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, nachmischt, tempert, anschließend destrukturiert/verdichtet und nachvermählt.

**EP 0 808 880 A2**

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft eine niedrig verdickende, silanisierte Kieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Gegenstand der Erfindung ist eine silanisierte Kieselsäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

|                        |                   |          |
|------------------------|-------------------|----------|
| Spezifische Oberfläche | m <sup>2</sup> /g | 80 - 400 |
| Primärteilchengröße    | nm                | 7 - 40   |
| Stampfdichte           | g/l               | 50 - 300 |
| pH                     |                   | 3 - 10   |
| Kohlenstoffgehalt      | %                 | 0,1 - 15 |
| DBP-Zahl               | %                 | < 200    |

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der silanisierten, niedrig verdickenden Kieselsäure, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Kieselsäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert und anschließend die hydrophobe silanisierte Kieselsäure durch mechanische Einwirkung (zum Beispiel in einer Kugelmühle) destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle (zum Beispiel Luftstrahlmühle, Stiftmühle) nachvermählt.

Als Kieselsäure kann bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl<sub>4</sub> hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden.

Als Oberflächenmodifizierungsreagens kann beispielsweise Hexamethyldisilazan eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen niedrig verdickenden, silanisierten Kieselsäure zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze, wie zum Beispiel 1- und 2-komponentige peroxidkondensations- und additionsvernetzende Siliconkautschukmassen, Klebstoffen, Abformmassen, Dichtmassen usw., ihre Verwendung als Mattierungsmittel, zum Beispiel in Lacken, Folien, als Free-flow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschpulver), zur Herstellung von Kabelgelen,

als Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionsharzen (zum Beispiel synth. Marmor, Polymerbeton, Zahnersatz),

als Poliermittel und/oder Putzkörper.

Die erfindungsgemäße niedrig verdickende, silanisierte Kieselsäure weist die folgenden Vorteile auf:

In Polymersystemen, die mit synthetischen Kieselsäuren verstärkt werden, werden erst bei sehr hohen Füllgraden gute mechanische Festigkeiten erzielt. Dies gelingt bei bekannten Kieselsäuren nur durch eine in-situ Hydrophobierung der Verstärkerkieselsäure beim Herstellen/Compoundieren von entsprechenden Dicht-, Abform- und Dupliermassen etc. Diese Verfahrensweise ist sehr zeit- und energieaufwendig.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure ermöglicht durch ihre geringe Verdickungswirkung und niedrige Fließgrenze beispielsweise hohe Füllgrade und damit gute mechanische Festigkeiten. Der o. g. aufwendige Compoundierprozeß kann weitgehend entfallen.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, daß aufgrund der kontinuierlichen Prozeßführung vermindert Schwankungen in der Produktqualität auftreten.

**Beispiel**

Aerosil 200 wird mit 4,3 Teilen Wasser und 18,5 Teilen HMDS (Hexamethyldisilazan) gemischt und 140 °C getempert. Die hydrophobe silanisierte Kieselsäure wird anschließend auf einer kontinuierlich arbeitenden Vertikalkugelmühle auf ca. 250 g/l verdichtet. Danach wird die Kieselsäure mittels einer Luftstrahlmühle nachvermählt.

Die erhaltene Kieseläsure hat folgende Eigenschaften:

| Beispiel  | BET m <sup>2</sup> /g | Stampfdichte g/l | pH  | C-Gehalt | Trocknungsverlust % | Glühverlust % | DBP- Zahl % |
|-----------|-----------------------|------------------|-----|----------|---------------------|---------------|-------------|
| VT 1128/1 | 145                   | 188              | 7,3 | 2,7      | 2,4                 | 0,3           | 90          |

## 10 Anwendungstechnische Prüfung

2K-RTV-Silicone Rubber (Füllgrad 20 %)

|            |             |                      |
|------------|-------------|----------------------|
| Rheologie: | Fließgrenze | 1,9 Pa               |
|            | Viskosität  | 30,9 s <sup>-1</sup> |

|                            |                      |                       |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|
| Mechanische Eigenschaften: | Zugfestigkeit        | 1,7 N/mm <sup>2</sup> |
|                            | Bruchdehnung         | 230 %                 |
|                            | Weiterreißfestigkeit | 14,0 N/mm             |
|                            | Shore A Härte        | 34                    |

## Patentansprüche

1. Kieselssäure mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

|                        |                   |          |
|------------------------|-------------------|----------|
| Spezifische Oberfläche | m <sup>2</sup> /g | 80 - 400 |
| Primärteilchengröße    | nm                | 7 - 40   |
| Stampfdichte           | g/l               | 50 - 300 |
| pH                     |                   | 3 - 10   |
| Kohlenstoffgehalt      | %                 | 0,1 - 15 |
| DBP-Zahl               | %                 | < 200    |

2. Verfahren zur Herstellung der silanisierten Kieselssäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kieselssäure in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15 bis 30 Minuten nachmischt, bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert, anschließend die hydrophobe silanierte Kieselssäure durch mechanische Einwirkung destrukturiert/verdichtet und in einer Mühle nachvermahlt.

3. Verwendung der silanisierten Kieselssäure gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von niedrigviskosen Polymersystemen mit niedriger Fließgrenze als Mattierungsmittel (zum Beispiel in Lacken, Folien), Freeflow-Mittel (zum Beispiel SAP, Feuerlöschpulver), Kabelgele, Antisedimentationsmittel in flüssigen Kunststoffsystemen und Reaktionshar-

zen, Poliermittel und Putzkörper.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55